## HARD-COAT FILM

Publication number: JP11300873

Publication date:

1999-11-02

Inventor:

TSUCHIYA MITSURU; NIIMI TAKAHIRO

Applicant:

DAINIPPON PRINTING CO LTD

Classification:

international:

B32B7/02; B32B7/02; (IPC1-7): B32B7/02

- european:

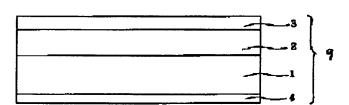
Application number: JP19990025309 19990202

Priority number(s): JP19980052853 19980218; JP19990025309 19990202

Report a data error here

### Abstract of **JP11300873**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a hard-coat film for preventing effect of deformation of a plastic base material film to be exerted on a hard-coat layer and cracking or peeling of the hard-coat layer and having pencil hardness made near to the hardness of glass. SOLUTION: A buffer layer 2 with a thickness of 3-50 &mu m having action for buffering the deformation of a hard-coat layer at a time of the deformation of a plastic base material film 1 is provided at least on one surface of the plastic base material film 1 and the hard-coat layer 3 with a thickness of 3-15 &mu m to obtain a hard-coat film and the pencil hardness of the plastic base material film 1, that of the buffer layer and that of the hard-coat layer are successively increased to achieve pencil hardness of 4-8 H.



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

DEST AVAILARIE COPY

(19) 日本国特許庁(JP)

# (12) 公開特許公報 (A) (11)特許出願公開番号

OL

特開平11-300873

(43)公開日 平成11年(1999)11月2日

(51) Int. C1.6

識別記号

B 3 2 B 7/02 1 0 1

FΙ

B 3 2 B 7/02 1 0 1

## 審査請求 未請求 請求項の数14

(全8頁)

(21) 出願番号

特願平11-25309

(22)出願日

平成11年(1999)2月2日

(31) 優先権主張番号 特願平10-52853

(32)優先日

平10(1998)2月18日

(33)優先権主張国

日本(JP)

(71) 出願人 000002897

大日本印刷株式会社

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

(72) 発明者 土屋
充

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大

日本印刷株式会社内

(72) 発明者 新實 高宏

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大

日本印刷株式会社内

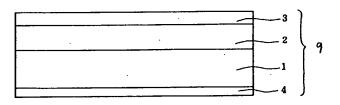
(74)代理人 弁理士 金山 聡

# (54) 【発明の名称】 ハードコートフィルム

#### (57) 【要約】

プラスチック基材フィルムが変形した場合の 影響がハードコート層におよぶのを防止し、ハードコー ト層の割れや剥がれを防止し、且つハードコートフィル ムの鉛筆硬度を4H~8Hとガラスの硬度に近づけたハ ードコートフィルムを提供する。

【解決手段】 プラスチック基材フィルム1の少なくと も一方の面に、該プラスチック基材フィルム1が変形し た場合のハードコート層の影変形を緩衝する作用を有す る厚み3~50μmの緩衝層2を設け、さらにその上に 厚み3~15μmのハードコート層3を形成してなるハ ードコートフィルムであり、且つ該プラスチック基材フ ィルム1の鉛筆硬度、該緩衝層の鉛筆硬度、及び該ハー ドコート層の鉛筆硬度を順次増大させることにより、鉛 筆硬度4H~8Hを達成する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】プラスチック基材フィルムの少なくとも一 方の面に、厚み3~50μmの1層もしくは多層からな る緩衝層を設け、さらに該緩衝層上に厚み3~15 μm のハードコート層を形成してなるハードコートフィルム であって、前記プラスチック基材フィルム、緩衝層及び ハードコート層の各々の鉛筆硬度は、この順序で増大し た値を有し、これによりハードコートフィルム全体とし ての鉛筆硬度4H~8Hを有するようにしたことを特徴 とするハードコートフィルム。

【請求項2】プラスチック基材フィルムの少なくとも一 方の面に、厚み3~50μmの1層もしくは多層からな る緩衝層を設け、さらに該緩衝層上に厚み3~15 μm のハードコート層を形成してなるハードコートフィルム であって、前記プラスチック基材フィルム、緩衝層及び ハードコート層を順次積層していった積層体の鉛筆硬度 は、各層を積層するにしたがい増大した値を有し、これ によりハードコートフィルム全体としての鉛筆硬度 4 H ~8日を有するようにしたことを特徴とするハードコー トフィルム。

【請求項3】前記プラスチック基材フィルムの鉛筆硬度 が4B~HB、及び前記ハードコート層の鉛筆硬度が3 H~5 Hであり、且つ、前記緩衝層の鉛筆硬度がプラス チック基材フィルムの鉛筆硬度とハードコート層の鉛筆 硬度の中間の値を有することを特徴とする、請求項1又 は2記載のハードコートフィルム。

【請求項4】前記緩衝層が、前記プラスチック基材フィ ルムの変形に応じたハードコート層の変形を緩衝する作 用を有することを特徴とする、請求項1乃至3記載のハ ードコートフィルム。

【請求項5】前記緩衝層の形成用材料が、電離放射線硬 化型樹脂からなることを特徴とする、請求項1乃至4記 載のハードコートフィルム。

【請求項6】前記緩衝層が着色剤を含有することを特徴 とする、請求項1乃至5記載のハードコートフィルム。

【請求項7】前記緩衝層の屈折率が、前記ハードコート 層の屈折率と前記プラスチック基材フィルムの屈折率の 中間の値を有することを特徴とする、請求項1乃至6記 載のハードコートフィルム。

【請求項8】前記ハードコート層の形成用材料が、電離 40 放射線硬化型樹脂からなることを特徴とする、請求項1 乃至7記載のハードコートフィルム。

【請求項9】前記ハードコート層の表面が凹凸状に形成 されることにより防眩性を有することを特徴とする、請 求項1乃至8記載のハードコートフィルム。

【請求項10】前記ハードコート層の表面にさらに反射 防止層が形成されてなることを特徴とする、請求項1乃 至9記載のハードコートフィルム。

【請求項11】前記反射防止層はハードコート層に接す る部位の少なくとも一部に金属酸化物の超微粒子層を有 することを特徴とする、請求項10記載のハードコート フィルム。

【請求項12】プラスチック基材フィルムの少なくとも 一方の面に、前記プラスチック基材フィルムの鉛筆硬度 よりも大きい鉛筆硬度を有する緩衝層を形成し、さらに 前記緩衝層上に該緩衝層の鉛筆硬度よりも大きい鉛筆硬 度を有するハードコート層を形成することにより、ハー ドコートフィルム全体としての鉛筆硬度 4 H~8 Hを有 するハードコートフィルムを得ることを特徴とする、請 10 求項1乃至11記載のハードコートフィルムの製造方 法。

【請求項13】プラスチック基材フィルムの鉛筆硬度が 4 B~HB、および前記ハードコート層の鉛筆硬度が3 H~5 Hであり、且つ、前記緩衝層の鉛筆硬度がプラス チック基材フィルムの鉛筆硬度とハードコート層の鉛筆 硬度の中間の値を有することを特徴とする、請求項12 記載のハードコートフィルムの製造方法。

【請求項14】前記緩衝層が厚み3~50μmを有し、 前記ハードコート層が厚み3~15μmを有することを 20 特徴とする、請求項12又は13記載のハードコートフ ィルムの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## [0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、プラスチック基材 フィルムにハードコート層を有するハードコートフィル ムに関する。さらに詳しくは、本発明は、耐擦傷性に優 れると同時にひび割れ防止性、接着性およびプラスチッ ク基材フィルムの変形等の影響の防止性に優れたハード コートフィルムに関する。本発明は、CRT、LCD、 30 PDPなどのディスプレイの表面や家電製品などのタッ チパネルの表面保護フィルムに好適である。

#### [0002]

【従来の技術】近年、プラスチック製品が、加工性、軽 量化の観点でガラス製品と置き換わりつつあるが、これ らプラスチック製品の表面は傷つきやすいため、耐擦傷 性を付与する目的でハードコートフィルムを貼合して用 いる場合が多い。また、従来のガラス製品に対しても、 飛散防止のためにプラスチックフィルムを貼合する場合 が増えているが、硬度不足のため、その表面にハードコ ートを形成することが広く行われている。

【0003】従来のハードコートフィルムは、通常、熱 硬化型樹脂、あるいは紫外線硬化型樹脂等の電離放射線 硬化型樹脂をプラスチック基材フィルム上に直接、或い は1μm程度のプライマー層を介して3~15μm程度 の薄い塗膜を形成して製造している。

## [0004]

50

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前記従 来のハードコートフィルムは、そのハードコート層の硬 度が十分なものであっても、その塗膜厚みが薄いことに 起因して、下地のプラスチック基材フィルムが変形した

BEST AVAILABLE COPY

1

場合に、それに応じてハードコート層も変形し、ハードコートフィルム全体としての硬度は低下してしまい、十分に満足できるものではなかった。例えば、プラスチック基材フィルムとして広く利用されているポリエチレンテレフタレートフィルム上に、紫外線硬化型塗料を上記の厚みで塗工したハードコートフィルムにおいては、鉛筆硬度で3Hレベルが一般的であり、ガラスの鉛筆硬度である9Hには全く及ばないものである。

【0005】一方、ハードコート層の厚みを通常の $3\sim 15\mu$ mよりも単に厚くすれば、得られたハードコートフィルムの硬度は向上するが、ハードコート層の割れや剥がれが生じやすくなると同時に硬化収縮によるハードコートフィルムのカールが大きくなるという問題がある。このため従来の技術では、実用上使用できる良好な特性を有するハードコートフィルムを得ることは困難であった。

【0006】本発明は、プラスチック基材フィルムを使用したハードコートフィルムにおいて、前記した問題点を解決し、ハードコートフィルムにおける、ハードコート層の割れや剥がれを効果的に防止し、且つ、プラスチック基材フィルムの変形によるハードコートフィルムの硬度低下を抑制して、ガラスの硬度に近づけた4H~8Hの鉛筆硬度の範囲を有するハードコートフィルムを提供することを目的とする。

#### [0007]

【課題を解決するための手段】本発明は、請求項1のように、プラスチック基材フィルムの少なくとも一方の面に、厚み $3\sim50\mu$ mの1層もしくは多層からなる緩衝層を設け、さらに該緩衝層上に厚み $3\sim15\mu$ mのハードコート層を形成してなるハードコートフィルムであって、前記プラスチック基材フィルム、緩衝層及びハードコート層の各々の鉛筆硬度は、この順序で増大した値を有し、これによりハードコートフィルム全体としての鉛筆硬度 $4H\sim8H$ を有するハードコートフィルムにより、上記目的を達成するものである。

【0008】本発明は、請求項2のように、プラスチック基材フィルムの少なくとも一方の面に、厚み $3\sim50$   $\mu$ mの1層もしくは多層からなる緩衝層を設け、さらに該緩衝層上に厚み $3\sim15\mu$ mのハードコート層を形成してなるハードコートフィルムであって、前記プラスチック基材フィルム、緩衝層及びハードコート層を順次積層していった積層体の鉛筆硬度は、各層を積層するにしたがい増大した値を有し、これによりハードコートフィルム全体としての鉛筆硬度 4 H $\sim8$  H $\sim$ 

【0009】又、請求項3のように、前記プラスチック のうち1回も傷等の外観異常が認められ 基材フィルムの鉛筆硬度が4B~HB、及び前記ハード に、その試験時に使用した鉛筆の硬度を ものである。例えば、3Hの鉛筆を用い ケスチック基材フィルムの鉛筆硬度 操作を行い、1回でも外観異常が生じたといードコート層の鉛筆硬度の中間の値を有するハード 50 料の鉛筆硬度は少なくとも3Hである。

コートフィルムにより、上記目的を達成するものである。

【0010】更に又、請求項4のように、前記緩衝層が、前記プラスチック基材フィルムの変形に応じたハードコート層の変形を緩衝する作用を有するハードコートフィルムにより、上記目的を達成するものである。

【0011】請求項5のように、前記緩衝層の形成用材料は電離放射線硬化型樹脂材料としてもよい。

【0012】又、前記緩衝層が着色剤を含有していても 10 よい。

【0013】更に又、前記緩衝層の屈折率がハードコート層の屈折率とプラスチック基材フィルムの屈折率の中間の値であってもよい。

【0014】請求項8のように、前記ハードコート層の 形成用材料が電離放射線硬化型樹脂材料であってもよい。

【0015】更に、前記ハードコート層の表面が凹凸状に形成されることにより防眩性を有してもよい。

【0016】更に又、前記ハードコート層の表面に反射 防止層を形成してもよい。

【0017】又、前記反射防止層はハードコート層に接する部位の少なくとも一部が金属酸化物の超微粒子層であってもよい。

【0018】本発明は、請求項12のように、プラスチック基材フィルムの少なくとも一方の面に、前記プラスチック基材フィルムの鉛筆硬度よりも大きい鉛筆硬度を有する緩衝層を形成し、さらに前記緩衝層上に該緩衝層の鉛筆硬度よりも大きい鉛筆硬度を有するハードコート層を形成することにより、ハードコートフィルム全体としての鉛筆硬度4H~8Hを有するハードコートフィルムを得るハードコートフィルムの製造方法により、上記目的を達成するものである。

【0019】又、プラスチック基材フィルムの鉛筆硬度が4B~HB、および前記ハードコート層の鉛筆硬度が3H~5Hであり、且つ、前記緩衝層の鉛筆硬度がプラスチック基材フィルムの鉛筆硬度とハードコート層の鉛筆硬度の中間の値を有するハードコートフィルムの製造方法であってもよい。

【0020】更に又、前記緩衝層が厚み3~50μmを 有し、前記ハードコート層が厚み3~15μmを有する ハードコートフィルムの製造方法であってもよい。

【0021】本発明において、「鉛筆硬度」とは、JIS K5400に準じた鉛筆硬度試験によって得られる値であり、被測定材料の硬度を表わす。該鉛筆硬度試験は、鉛筆硬度試験の測定操作を5回繰り返して行ない、測定のうち1回も傷等の外観異常が認められなかった場合に、その試験時に使用した鉛筆の硬度を鉛筆硬度とするものである。例えば、3Hの鉛筆を用いて、5回の試験操作を行い、1回でも外観異常が生じなければ、その材料の鉛筆硬度は少なくとも3Hである。

【0022】鉛筆硬度は単層のものだけでなく、積層体 においても積層体表面において単層のものと同様に測定 することができる。

【0023】特に本発明における「層の鉛筆硬度」は、ハ ードコートフィルムに用いるプラスチック基材フィル ム、例えば100μm以上のポリエチレンテレフタレー トフィルム上に層形成用材料にて形成した膜をサンプル として用い、前記鉛筆硬度試験によって求めた鉛筆硬度 である。この場合、該層形成用材料にて形成した膜は乾 燥膜厚を一定、例えば約5μmにして鉛筆硬度をもとめ ると更に良い。

#### [0024]

【発明の実施の形態】以下本発明の実施の形態の例を図 面を参照して詳細に説明する。

【0025】本発明のハードコートフィルム9の基本的 な層構成を図1に示す。図1において、1はプラスチッ ク基材フィルム、2はプラスチック基材フィルム1上に 設けられた緩衝層、3は緩衝層上2に設けられたハード コート層である。

【0026】本発明のハードコートフィルムは、プラス 20 チック基材フィルム1上の少なくとも一方の面にコーテ ィング処理によりハード性能が付与されたものである。 すなわち、プラスチック基材フィルム1上の少なくとも 一方の面に、プラスチック基材フィルム1の変形に応じ たハードコート層の変形を緩衝する作用を有する厚み3 ~ 5 0 µmの緩衝層 2 を設け、さらにその上に厚み 3 ~ 15μmのハードコート層3を形成し、且つプラスチッ ク基材フィルム1の鉛筆硬度、緩衝層2の鉛筆硬度、ハ ードコート層3の鉛筆硬度を順次増大させることによ り、プラスチック材料では従来達成することができなか った鉛筆硬度4H~8H以下のハードコートフィルム9 を実現した。このように、各形成層の鉛筆硬度を順次増 大させることによって、フィルム全体としてガラス硬度 に匹敵する硬度が発現し、しかも耐割れ性や耐剥がれ性 にもすぐれたフィルムが得られることは予想外のことで

【0027】又、前記ハードコートフィルムにおいて、 プラスチック基材フィルム1の鉛筆硬度、緩衝層2の鉛 筆硬度、ハードコート層3の鉛筆硬度を順次増大させて いくことにより、製造過程における中間的な積層体につ いても、積層体としての鉛筆硬度が順次増大することも わかっている。

【0028】本発明においては、該ハードコートフィル ム9におけるプラスチック基材フィルム1のハードコー ト層3側とは反対側に、ハードコートフィルムを被対象 物に貼付させるための接着剤からなる接着剤層4を設け てもよい。又、図2に示すように、緩衝層2とプラスチ ック基材フィルム1の間に、接着性を向上させるため  $0.1 \sim 3 \mu m 程度のプライマー層 8 を設けてもよい。$ 

の層構成例を示し、ハードコート層3の表面を凹凸状5 にして防眩性を付与したハードコートフィルム10を示 す。

【0030】図4は本発明のハードコートフィルムのさ らに別の層構成例を示すものであり、ハードコートフィ ルムに反射防止効果を与えるために、図1のハードコー トフィルムのハードコート層3上にさらに反射防止層6 を設けたハードコートフィルム11の一例を示す。該反 射防止層6中において高屈折率の金属酸化物の超微粒子 層7をハードコート層3に近接させて偏在させると、反 射防止層 6 は、表面側が低屈折率、超微粒子層 7部分が 高屈折率となるので、反射防止効果を発揮するため好適 である。

【0031】プラスチック基材フィルムとしては、どの ようなプラスチックフィルムでも用いることができ、例 えば、ポリエチレンテレフタレートフィルムが好適に用 いられる。ハードコートフィルムが貼付される被貼付対 象物の表面の視認性が要求される場合には、透明プラス チック基材フィルムが使用される。このようなプラスチ ック基材フィルムは、通常4B~HBの範囲の鉛筆硬度 を有するが、これに限ったわけでなく、どのような鉛筆 硬度のものでも使用することができる。

【0032】緩衝層の厚みは3~50µmとすることが 好ましく、さらに好ましくは、3~30μmである。緩 衝層の厚みが 3 μ m未満だとプラスチック基材フィルム の変形に応じたハードコート層の変形を緩衝する作用が 十分でなく、しかも鉛筆硬度が向上せず、また50μm を超えると鉛筆硬度は向上するが割れや剥がれが生じ好 ましくない。緩衝層の厚みをハードコート層の厚みより も厚くすることが、プラスチック基材フィルムの変形の 影響を抑制し、且つハードコートフィルムの硬度を高め る上で好ましい。

【0033】緩衝層の鉛筆硬度はプラスチック基材フィ ルムの鉛筆硬度(4B~HB)とハードコート層の鉛筆 硬度 (3H~5H) の中間の鉛筆硬度範囲とすること が、基材フィルムの変形による影響を緩衝し、ハードコ ート層の鉛筆硬度の低下を抑制し、またひび割れや剥離 を抑制するために好ましい。

【0034】緩衝層形成用材料には、電離放射線硬化型 樹脂、熱硬化型樹脂、熱可塑性樹脂、エンジニアプラス チック等を挙げることができる。電離放射線硬化型樹脂 はプラスチック基材フィルムへの膜形成が容易で鉛筆硬 度を所望の値に容易に高めることができるので好まし

【0035】緩衝層形成材料に着色剤を添加することに よって、ハードコート層の硬度を低下させることなく、 ハードコートフィルムの透過率を調節することができ る。特に、ディスプレイ用途の場合、コントラストを向 上させることができるので好ましい。着色剤には通常の 【0029】図3は本発明のハードコートフィルムの別 50 染料、顔料を用いることができ、2種類以上の着色剤を 20

混合し色相を調整して用いることもできる。例えば有機 顔料としては、カーボンブラック、フタロシアニン系顔 料、インダンスレンブルー系顔料、キナクリドン系顔 料、ウォッチング系顔料、パーマネント系顔料、アンス ラキノン系顔料、ベリレン系顔料、縮合アゾ系顔料など がある。

【0036】緩衝層の屈折率を、ハードコート層とプラ スチック基材フィルムの屈折率の中間にすると、ハード コート層とプラスチック基材フィルムの屈折率差で生じ る干渉縞が防止できるので、このようなハードコートフ ィルムをディスプレイ表面に用いた場合、外観品質が向 上するので好ましい。

【0037】ハードコート層の厚みは、3~15 µmと することが好ましく、さらに好ましくは3~10μmが 望ましい。緩衝層の厚みが3μm未満だとハードコート フィルムとして鉛筆硬度が十分なものとならず、また1 5 μmを超えると、鉛筆硬度は向上するが割れや剥がれ が生じ好ましくない。ハードコートフィルムに対して高 い鉛筆硬度を付与するためには、ハードコート層の鉛筆 硬度は3H~5Hとすることが望ましい。

【0038】ハードコート層形成用材料には、電離放射 線硬化型樹脂、熱硬化型樹脂、熱可塑性樹脂、エンジニ アプラスチック等を挙げることができる。電離放射線硬 化型樹脂はプラスチック基材フィルムへの膜形成が容易 で鉛筆硬度を所望の値に容易に高めることができるので 好ましい。

【0039】前記ハードコート層、あるいは前記緩衝層 に用いることのできる前記電離放射線硬化型樹脂には次 のものが挙げられる。

【0040】電離放射線硬化型樹脂には、好ましくはア クリレート系官能基を持つもの、さらに好ましくは、ボ リエステルアクリレート、或いはウレダンアタリレート である。前記ポリエステルアクリレートは、好ましく は、ポリエステル系ポリオールのオリゴマーのアクリレ ート又はメ<u>タアクリレート</u>(本明細書においては以下ア クリレート及び/又はメタアクリレートを単に(メタ) アクリレートと記載する) あるいはその混合物から構成 される。また、前記ウレタンアクリレートは、ポリオー ル化合物をジイソシアネート化合物からなるオリゴマー をアクリレート化したものから構成される。

【0041】アクリレートを構成する単量体としては、 好ましくは、メチル (メタ) アクリレート、エチル (メ タ) アクリレート、ブチル (メタ) アクリレート、2エ チルヘキシル (メタ) アクリレート、メトキシエチル (メタ) アクリレート、ブトキシエチル (メタ) アクリ レート、フェニル (メタ) アクリレートなどがある。

【0042】また、塗膜にさらに硬度を付与するときは 多官能モノマーを併用することができる。例えば、好ま しい多官能モノマーとしては、トリメチロールプロパン トリ (メタ) アクリレート、ヘキサンジオール (メタ)

アクリレート、トリプロピレングリコールジ (メタ) ア クリレート、ジエチレングリコールジ (メタ) アクリレ ート、ペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレー ト、ジペンタエリスリトールヘキサ (メタ) アクリレー ト、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレー ト、ネオペンチルグリコールジ (メタ) アクリレート、 などがある。

【0043】ポリエステル系オリゴマーの好ましい例と しては、アジピン酸とグリコール (エチレングリコー 10 ル、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、 ポリプロピレングリコール、ブチレングリコール、ポリ ブチレングリコールなど) やトリオール (グリセリン、 トリメチロールプロパンなど)、セバシン酸とグリコー ルやトリオールとの縮合生成物であるポリアジペートポ リオールや、ポリセバシエートポリオールなどがある。 【0044】また、上記脂肪族のジカルボン酸の一部又 は全てを他の有機酸で置換することができる。例えば、 イソフタル酸、テレフタル酸、無水フタル酸などが硬度 を与えるための構成成分として使用できる。

【0045】ポリウレタン系オリゴマーは、ポリイソシ アネートとポリオールとの縮合生成物から得ることがで きる。例えば、メチレン・ビス(p-フェニレンジイソ シアネート)、ヘキサメチレンジイソシアネート・ヘキ サントリオールの付加体、ヘキサメチレンジイソシアネ ート、トリレンジイソシアネート、トリレンジイソシア ネートトリメチロールプロパンのアダクト体、1,5-ナフチレンジイソシアネート、チオプロピルジイソシア ネート、エチルベンゼン-2,4-ジイソシアネート、 2, 4-トリレンジイソシアネート二量体、水添キシリ レンジイソシアネート、トリス(4-フェニルイソシア 30 ネート)ネオフォスフェートなどから選択したものと、 次のポリオールとの反応によって得られるものである。

【0046】ポリオールの好ましい例としては、ポリオ キシテトラメチレングリコールなどのポリエーテル系ポ リオール、ポリアジペートポリオール、ポリカーポネー トポリオールなどのポリエステル系ポリオール、アクリ ル酸エステル類とヒドロキシエチルメタアクリレートと のコポリマーなどがある。

【0047】更に、上記の電離放射線硬化型樹脂を紫外 40 線硬化型樹脂として使用するときは、これらの中に光重 合剤として、αーアミロキシムエステル、チオキサント ン類や、光増感剤としてn-ブチルアミン、トリエチル アミン、トリーnーブチルホスフィンなどを混合して使 用することができる。

【0048】ウレタンアクリレートは、弾性、可撓性に 富み加工性には優れるが、表面硬度が劣り 2 H以上の鉛 筆硬度のものを得ることができない。一方、ポリエステ ルアクリレートは、ポリエステルの構成成分の選択によ り、硬度を付与することができる。

50 【0049】可撓性をもつハードコートフィルムを得る

**BEST AVAILABLE COPY** 

20

には、ウレタンアクリレート  $60 \sim 90$  重量部に対して、ポリエステルアクリレート  $40 \sim 10$  重量部を配合することが好ましく、この方法により、高硬度と可撓性を両立したハードコートフィルムが得られる。

【0050】そして、塗工液には、光沢を調整するとともに、(離型性ではなく)表面の滑りを付与する目的で二次粒径が $20\mu$ m以下、さらに好ましくは $0.1\sim15\mu$ mの範囲の無機微粒子を、樹脂成分100重量部に対して、 $0.3\sim3$ 重量部加えることが好ましい。0.3重量部以下では目的とする滑性を与えることができ 10ず、3重量部以上では鉛筆硬度を低下することがある。

【0051】上記の微粒子には、シリカ、炭酸マグネシウム、水酸化アルミニウム、硫酸バリウムなどの無機微粒子の他に、ポリカーボネート、アクリル樹脂、ポリイミド、ポリアミド、ポリエチレンナフタレート、メラミン樹脂などの有機ポリマーの微粒子を使用することもできる。

【0052】ハードコート層或いは緩衝層の塗工の方法は、ロールコート、グラビアコート、バーコート、押出しコートなどの方法を用いることができ、塗工組成物の特性、塗工量に応じて従来より公知の方法で行いハードコート層を形成することができる。

【0053】反射防止層は、ハードコート層の表面に以下のような膜を形成する方法が挙げられる。

①厚み $0.1\mu$ m程度のMgF2などの極薄膜を反射防止層とする方法。

②金属蒸着膜を形成して反射防止層とする方法

③光の屈折率がハードコート層の屈折率よりも低い材料 の低屈折率層を設けて反射防止層とする方法。

②高屈折率層がハードコート層に接し、その上に低屈折率層を設けて反射防止層とする方法。例えば、反射防止層におけるハードコート層に接する部位に高屈折率を有する金属酸化物の超微粒子層を偏在させてもよい。

⑤前記④の層構成を繰返し積層して設けて反射防止層と する方法。

⑥中屈折率層、高屈折率層、低屈折率層を設けて反射防 止層をする方法。

#### [0054]

【実施例】以下本発明の実施例に基づいて本発明を更に 詳細に説明する。

【0055】 [実施例1] 透明プラスチック基材フィルムとして、 $188\mu$ m厚の易接着ポリエチレンテレフタレートフィルム (A4350: 商品名、東洋紡 (株) 製)を用い、その上に緩衝層としてウレタンアクリレート (紫光UV-6300B: 商品名、日本合成 (株) 製)をドライ厚みで約 $20\mu$ m塗工し、加速電圧175KV、照射線量3Mradの電子線で硬化させ、約 $20\mu$ mの緩衝層を得た。

【0056】次に、ハードコート層として、電離放射線 硬化型樹脂(PETD-31:商品名、大日精化(株) 製)をドライ厚みで約6 $\mu$ mとなるように塗工し、加速電圧 175 K V、照射線量 10 M rad の電子線で硬化させ、約6 $\mu$ mのハードコート層を得た。

10

【0057】 [実施例2] 前記実施例1で得られたハードコートフィルムにおけるハードコート層に反射防止層としてITOを27nm、SiO224nm、ITOを75nm、SiO292nmをスパッタリング法にて形成することによって反射防止フィルムを得た。

【0058】〔実施例3〕前記実施例1のハードコートフィルム中の緩衝層において、カーボンブラック(スペシャルブラック250、デグサ製)8.2部、フタロシアニンブルー(シアニンブルー-CP-1、大日精化製)4.4部、キナクリドン(ホスタバームピンクE02、クラリアント製)の混合物からなる着色剤をウレタンアクリレート100重量部に対し、3重量部添加した他は前記実施例1と同様にして、全光線透過率65%のハードコートフィルムを得た。

【0059】 [実施例4] 表面にアクリルメラミン樹脂により処理された厚み50 $\mu$ mのポリエチレンテレフタレートフィルム (MC-19:商品名、麗光 (株)製)の一方の面に $ZrO_2$ 微粒子コーティング液No.1275( $ZrO_2$ 微粒子15重量部に対しバインダー3重量部よりなるコーティング液:住友大阪セメント (株)製)を乾燥厚みで57nmになるように塗工した。更に、その上にハードコート層として前記に示したハードコート剤を乾燥厚みで約6 $\mu$ mとなるように塗工して、加速電圧11175KV、照射線量5Mradの電子線で硬化させ、転写フィルムを得た。

【0060】一方、透明プラスチック基材フィルムとして188 $\mu$ m厚の易接着ボリエチレンテレフタレートフィルム(A4350:商品名、東洋紡(株)製)を用い、その上に緩衝層としてウレタンアクリレート(紫光 UV-6300B:商品名、日本合成(株)製)をドライ厚みで約20 $\mu$ m塗工し、未硬化の状態で、先に得られた転写フィルムのハードコート層面とラミネートしたのち、加速電圧200KV、照射線量10Mradの電子線で硬化させた。

【0061】次いで、硬化したラミネート物から、剥離フィルムとして使用した前記表面にアクリルメラミン樹脂により処理された厚み50μmのポリエチレンテレフタレートフィルム(MC-19:商品名、麗光(株)製)を剥離することによって、微粒子で反射防止層が1層形成されたハードコートフィルムを得た。さらにその上に反射防止層として1TOを105nm、SiO2を85nmをスパッタリング法にて形成することによって反射防止フィルムを得た。

【0062】 [比較例1] 透明プラスチック基材フィルムとして188μm厚の易接着ポリエチレンテレフタレートフィルム(A4350、東洋紡(株)製)を用い、 50 その上にハードコート層として電離放射線硬化型樹脂 (PETD-31、大日精化(株)製)をドライ厚みで約6 $\mu$ mとなるように塗工し、加速電圧175KV、照射線量10Mradの電子線で硬化させることによってハードコートフィルムを得た。

11

【0063】 〔比較例2〕 ハードコート層のドライ厚みを25 $\mu$ mとした以外は前記比較例1と同様にして、ハードコートフィルムを得た。

【0064】 [比較例3] 前記比較例1で得られたハードコートフィルム上に、反射防止層としてITOを75nm、 $SiO_2$ を92nmをスパッタリング法にて形成することによって反射防止フィルムを得た。

【0065】 [比較例4] 前記比較例1のハードコートフィルムにおけるハードコート層中に着色剤を電離放射線硬化型樹脂100重量部に対して9重量部添加することによって、全光線透過率約65%のハードコートフィルムを得た。

【0066】前記、実施例1~4及び比較例1~4で得\*

\*られた各ハードコートフィルムの鉛筆硬度と、各ハードコートフィルムに使用した透明プラスチック基材フィルムの鉛筆硬度と、各ハードコートフィルムにおける各層の形成材料自体の鉛筆硬度を表1に示す。層の鉛筆硬度は、188μm厚のポリエチレンテレフタレートフィルム上に層形成材料を乾燥膜厚で約5μmに形成したものをサンプルとして用た。また、得られた各ハードコートフィルムのカールの程度を⑥印(カールが全く認められない)、〇印(カールがほとんど認められない)、×印10(明らかなカールが認められる)で評価した結果を表1に示す。また、得られた各ハードコートフィルムの密着性の評価を、1.5mm角の100個の被検体について密着性の良好なものの被検体の個数の割合を表1に示す。

【0067】 【表1】

	実 施 例 1	<b>実施</b> 例 2	<b>実施</b> 例 3	実施例4	比較例1	比 較 例 2	比 較 例 3	比較例4
プラスチック 基材表面の 鉛筆硬度	В	В	В	В	В	В	В	В
級衛層形成材料 自体の 鉛筆硬度	н	H	н	н	-	1	_	-
ハードコート層 形成材料自体の 鉛筆硬度	3 H	3 H	3 Н	9Н	3 H	зн	3 H	2 H
ハードコート フィルム表面の 鉛筆硬度	5 H	5 H	5 H	4 H	3 H	5 H	3 H	2 H
カール発生の 程度	0	0	0	<u></u> 0	0	×	0	0
密着性	100 /100	100 /100	100 /100	10D /100	100 /100	0/100	100 /100	100 /100

【0068】表1によれば、プラスチック基材フィルムとハードコート層の間に緩衝層を設け、各層の積層順に鉛筆硬度を順次増大させることにより、カールや剥がれが抑制された、鉛筆硬度が4H以上のハードコートフィルムが得られることが分かる。

## [0069]

【発明の効果】本発明のハードコートフィルムは、ハードコートフィルムの鉛筆硬度を4H~8Hとガラスの硬度に近づけることができ、プラスチック基材フィルムが変形した場合の影響がハードコート層におよぶのを防止

することができ、且つハードコート層の割れや剥がれを 防止できるハードコートフィルムを提供できる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のハードコートフィルムの基本的な層構成を示す断面概略図。

【図2】本発明のハードコートフィルムの基本的な層構成を示し、図1のハードコートフィルムにプライマー層を付加したものの断面概略図。

度に近づけることができ、プラスチック基材フィルムが 【図3】本発明のハードコートフィルムの別の層構成例 変形した場合の影響がハードコート層におよぶのを防止 50 を示し、ハードコート層表面を凹凸状にして防眩性を付

14

与したものの断面概略図。

【図4】本発明のハードコートフィルムのさらに別の層構成例を示し、図1のハードコートフィルムのハードコート層上に反射防止層を設け反射防止効果を付与したものの断面概略図である。

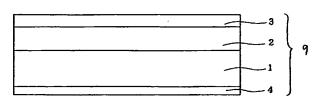
13

# 【符号の説明】

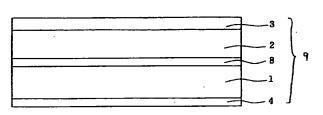
1 プラスチック基材フィルム

- 2 緩衝層
- 3 ハードコート層
- 4 接着層
- 5 凹凸状
- 6 反射防止層
- 7 超微粒子層
- 8 プライマー層

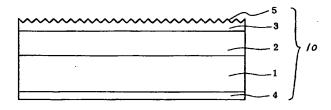
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

